

REC'D 15 NOV 2000

PCT/JP00/06451

WIPO

PCT

20.09.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6451

4
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月21日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第266803号

出願人

Applicant(s):

松下電器産業株式会社

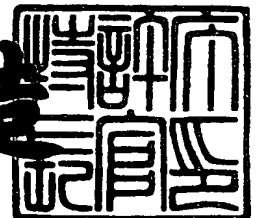
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3087562

【書類名】	特許願
【整理番号】	2033710123
【提出日】	平成11年 9月21日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01M 8/00
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	酒井 修
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	行天 久朗
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	日下部 弘樹
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	安本 栄一
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	菅原 靖
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	神原 輝壽

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【プルーフの要否】 不要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟んで配置した一対の電極を、ガス流路を形成した一対の導電性バイポーラ板で挟持した高分子電解質型燃料電池において、前記電極は前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に接合した触媒層と、前記導電性バイポーラ板に接合する多孔性拡散層とを有し、前記多孔性拡散層の少なくとも一方は、気孔率またはガス透過率の少なくとも一方が、前記バイポーラ板に接触する面から前記触媒層に接触する面に向かって厚み方向に対して分布を持つことを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】 多孔性拡散層の少なくとも一方は、気孔率またはガス透過率の少なくとも一方の異なる複数の多孔性ガス拡散層を重ね合わせたことを特徴とする請求項 1 記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項 3】 多孔性ガス拡散層の電極に接触する側を撥水处理したことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項 4】 多孔性ガス拡散層の電極に接触する側の気孔率またはガス透過率の少なくとも一方をバイポーラ板に接触する側より小さくしたことを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載の高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、民生用コジェネレーションや移動体用の発電器として有用な燃料電池、特に高分子電解質を用いた高分子電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

高分子電解質型燃料電池は、水素などの燃料ガスと空気などの酸化ガスを白金などの触媒層を有するガス拡散電極によって電気化学的に反応させるもので、電気と熱とを同時に発生させるものである。このような高分子電解質燃料電池の一般的な構成を図 1 に示した。

【0003】

図1において水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜1の両面には白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒反応層2を密着して配置する。さらに触媒層2の外面には、ガス透過性と導電性を兼ね備えた一对の拡散層13をこれに密着して配置する。この拡散層3と触媒反応層2により電極4を構成する。電極4の外側には、電極4と高分子電解質膜1とで形成した電極電解質膜接合体（以下、MEA）5を機械的に固定するとともに、隣接するMEA同士を互いに電氣的に直列に接続し、さらに電極に反応ガスを供給しかつ反応により発生した水や余剰のガスを運び去るためのガス流路6を一方の面に形成した導電性セパレータ板7を配置する。ガス流路はセパレータ板7と別に設けることもできるが、セパレータ板の表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

【0004】

前記拡散層3はガス透過性と電子伝導性を有することが必要であり、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンフェルト等を用いるのが一般的である。電池運転時、カソード電極においては反応活物質である酸素または空気がこの拡散層を介してガス流路から触媒反応層へと拡散するとともに、反応によって生成され拡散層の浸透効果により触媒反応層から拡散層へと浸透してきた過剰な水分を余剰ガスとともに電池外部へと除去する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

高分子型燃料電池では、高分子電解質膜が含水率の増加に伴ってイオン伝導度が高くなる物性を有しているため、前記高分子電解質膜を湿潤状態に保つ必要がある。しかしながら過剰な湿潤状態にすると凝縮水により拡散層の気孔部やセパレータ流路が閉塞され、ガス拡散の阻害により電池性能は極端に劣化するフラッディング状態に陥る。高分子電解質を適当な湿潤状態に保ちつつ、過剰な水分を安全かつ速やかに除去する機能が必要不可欠である。

【0006】

多孔性ガス拡散層は、厚み、気孔率、ガス透過性が電池性能を大きく左右する

。空気極側に気孔率、ガス透過性の大きなガス拡散層を用いると、拡散層内をガスが流れやすくなるため生成水の除去は円滑に行われる。

【0007】

しかしながら、過度に気孔率、ガス透過性の大きなカーボンペーパーを用いると、電極部は湿潤状態を保てず、高分子電解質が乾燥傾向に陥る。その結果、導電率が低下し、またガスを隔離すべき高分子電解質膜のガス透過性が増大する為、電池性能が低下する。

【0008】

また、燃料電池スタックは通常、各部の接触抵抗の低下及びガスシール性の確保を目的として、積層方向に恒常的な圧力を加える。その際、気孔率の大きな拡散層を用いると、セパレータとの接触部で、拡散層が圧接により潰れ、ガス透過性が面方向に不均一な拡散層が形成されてしまうという、課題があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】

以上の課題を解決するため本発明の高分子電解質型燃料電池は、水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟んで配置した一対の電極を、ガス流路を形成した一対の導電性バイポーラ板で挟持した高分子電解質型燃料電池において、前記電極は前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に接合した触媒層と、前記導電性バイポーラ板に接合する多孔性拡散層とを有し、前記多孔性拡散層の少なくとも一方は、気孔率またはガス透過率の少なくとも一方が、前記バイポーラ板に接触する面から前記触媒層に接触する面に向かって厚み方向に対して分布を持つことを特徴とする。

【0010】

このとき、多孔性拡散層の少なくとも一方は、気孔率またはガス透過率の少なくとも一方の異なる複数の多孔性ガス拡散層を重ね合わせたことが有効である。

【0011】

また、多孔性ガス拡散層の電極に接触する側を撥水処理したことが望ましい。

【0012】

以上では、多孔性ガス拡散層の電極に接触する側の気孔率またはガス透過率の

少なくとも一方をバイポーラ板に接触する側より小さくしたことが有効である。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の電池では、気孔率もしくはガス透過性の異なる2種のガス拡散層を、気孔率またはガス透過性が小さなものを電極側に配置し、気孔率またはガス透過性の大きなものをセパレータ側にして重ねて配置する。電極側に配した気孔率の小さなガス拡散層は、電極部を湿潤状態に保ちつつ、その外側に配された気孔率またはガス透過性の大きなガス拡散層が過剰な水分を安全かつ速やかに除去する。この時、ガス拡散層として用いる材料はカーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンフェルトを用いることが出来る。

【0014】

また、カーボンペーパーを作成する際、PAN系の繊維から抄紙を作成し、1000℃以上の高温で焼成するのが一般的であるが、気孔率、ガス透過性の異なる2種を抄紙の段階で重ね合わせて焼成すると、2種が接合された状態で作成されるので、電池スタックを構成する際など、後のハンドリングが簡便である。

【0015】

また、触媒反応層側に配するガス拡散層に撥水处理を施すと、電流密度の小さな場合やカソードガスが低い露点で加湿される場合など、カソード側が乾燥しやすい条件になる際に有効である。

【0016】

上記のように、高分子電解質型燃料電池のガス拡散電極において、ガス透過性と電子伝導性を必要とするガス拡散層として、気孔率またはガス透過率の異なる2種の材料を重ねて配置することにより、電極内の高分子電解質の保湿、生成水の安全かつ速やかな排出、ガス拡散層の形状の保持のいずれにも優れたガス拡散電極を提供する。

【0017】

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0018】

(実施例 1)

まず電極の作成方法について説明する。粒径が数ミクロン以下のカーボン粉末を、塩化白金酸水溶液に浸漬し、還元処理によりカーボン粉末の表面に白金触媒を担持させた。このときのカーボンと担持した白金の重量比は 1 : 1 とした。ついでこの白金を担持したカーボン粉末を高分子電解質のアルコール溶液中に分散させ、スラリー化した。

【0019】

つぎに、気孔率の小さなガス拡散層 3' として気孔率 75%、厚み 180 μ m、長さ 20 cm、幅 10 cm のカーボンペーパーを用意し、その片面に前記の触媒担持カーボン粉末を含むスラリーを均一に塗布して触媒反応層 2 を形成し、電極 4 とした。

【0020】

つぎに 2 枚の電極を電極より一回り外寸の大きい高分子電解質 1 の両面に、触媒反応層 2 を備えた面がそれぞれ高分子電解質 1 と向き合う様にして重ね合わせ、さらに厚み 250 μ m のシリコンゴム製ガスケット 9 を両面に位置合わせした後、130℃、5 分間ホットプレスし、電極電解質膜接合体 (MEA) 5 を得た。

【0021】

気孔率の大きなガス拡散層 3'' として気孔率 90%、厚み 180 μ m のカーボンペーパーを用意し、長さ 20 cm、幅 10 cm に切断した。前記 MEA 5 の気孔率の小さなガス拡散層 3' の外側に気孔率の大きなガス拡散層 3'' を両面重ね合わせ、さらにセパレータを介して 4 セル積層させて燃料電池スタックとした。セパレータ 7 は、厚さ 4 mm のカーボン製で気密性を有するものを用いた。またガス拡散層と接する表面には、幅 2 mm、深さ 1 mm のガス流路を切削加工により形成した。

【0022】

電池スタックの上部及び下部には SUS 304 製の金属端板を配し、電池スタック両側面には絶縁体 13、ガスケット 10 を介してマニホールド 11, 12 を配した。前記マニホールド 11, 12 を通じて水素、空気、及び冷却水の供給、

排出を行った。冷却水路 8 は 2 セルごとに設置した。本実施例の電池スタックの斜視図を図 2 に、一部を切り欠いた縦断面図を図 3 に示した。

【0023】

以上の方法で作成した 4 セル燃料電池スタックを本実施例の電池 A とし、これに対して、水素と酸素を水素利用率 70%、酸素利用率 40% で、それぞれ供給し、水素加湿バブラー温度 75℃、空気加湿バブラー温度 65℃、電池温度 75℃ で運転し、I-V 特性試験、つぎに電流密度 0.7 A/cm² で酸素利用率依存性の評価試験を行った。それぞれの結果を図 4、図 5 に示した。また、図 4、図 5 には比較例として上述のような 2 種のカーボンペーパーの重ね合わせをせず、気孔率 75% 及び 90% のカーボンペーパーをそれぞれ 1 種のみで用いた際の特性を合わせて記載した。図 4 と図 5 において、本実施例の電池は、比較例のものと比べて優れた特性を有することを見いだした。この原因は、本実施例の電池は、高分子電解質を湿潤状態に保ちつつ、生成水による過剰な水分を安全かつ速やかに排出することが出来たことによる。

【0024】

(実施例 2)

燃料極側のガス拡散層は、気孔率 90%、厚さ 360 μm のカーボンペーパー 1 種のみとし、生成水を排出しなければならないカソード側のみを、実施例 1 と同じ気孔率の異なる 2 種のカーボンペーパーを重ね合わせて電極を構成し、その他は実施例 1 で電池 A と同一構成の電池 B を作成した。この電池 B に関して、実施例 1 と同じ条件で I-V 特性、及び酸素利用率依存性の評価試験を行った。その結果を図 6、7 に示した。図 6、7 に於いて、本実施例の電池 B も実施例 1 の電池 A と、ほぼ同等の電池特性を有することを見いだした。

【0025】

(実施例 3)

実施例 1 の電池 A の作成工程に於いて、白金担持カーボン粉末を含むスラリーを気孔率 75% のカーボンペーパーに塗布する前に、この触媒反応層側のカーボンペーパーを撥水処理した。具体的には、長さ 20 cm、幅 10 cm に切断した厚さ 180 μm、気孔率 75% のカーボンペーパーをフッ素樹脂の水性ディスパージョ

ンに含浸した後、400℃で30分加熱処理することで、カーボンペーパーに撥水性を付与した。その他は、実施例1で示した電池Aと同一構成とし、本実施例の電池Cとした。

【0026】

実施例1の酸素利用率依存性評価試験の条件において、空気バブラー加湿温度のみを50℃に変えて、本実施例の電池スタックに対して酸素利用率依存性の評価試験を行った。その結果を図8に示した。比較例として実施例1の電池スタックの酸素利用率依存性の結果も併せて記載した。

【0027】

本実施例の電池Cも、実施例1の電池Aとほぼ同等の特性を示しており、空気極側の乾燥が懸念される低露点の空気を供給する際に、本実施例のような撥水処理が有効であることを確認した。

【0028】

【発明の効果】

以上のように、多孔性拡散層は気孔率もしくはガス透過性の異なる2種の多孔性ガス拡散層を重ね合わせることにより、電極内の高分子電解質を湿潤状態に保ちつつ、生成水による過剰な水分は安全かつ速やかに排出することで、優れた特性を有する高分子電解質型燃料電池を実現した。

【図面の簡単な説明】

【図1】

従来の高分子電解質型燃料電池の構成断面を示した図

【図2】

第1の実施例で作成した燃料電池スタックの斜視図

【図3】

第1の実施例で作成した燃料電池スタックの一部（単位電池）の縦断面を示した図

【図4】

第1の実施例の燃料電池の出力特性を示した図

【図5】

第 1 の実施例の燃料電池の酸素利用率特性を示した図

【図 6】

第 2 の実施例の燃料電池の出力特性を示した図

【図 7】

第 2 の実施例の燃料電池の酸素利用率特性を示した図

【図 8】

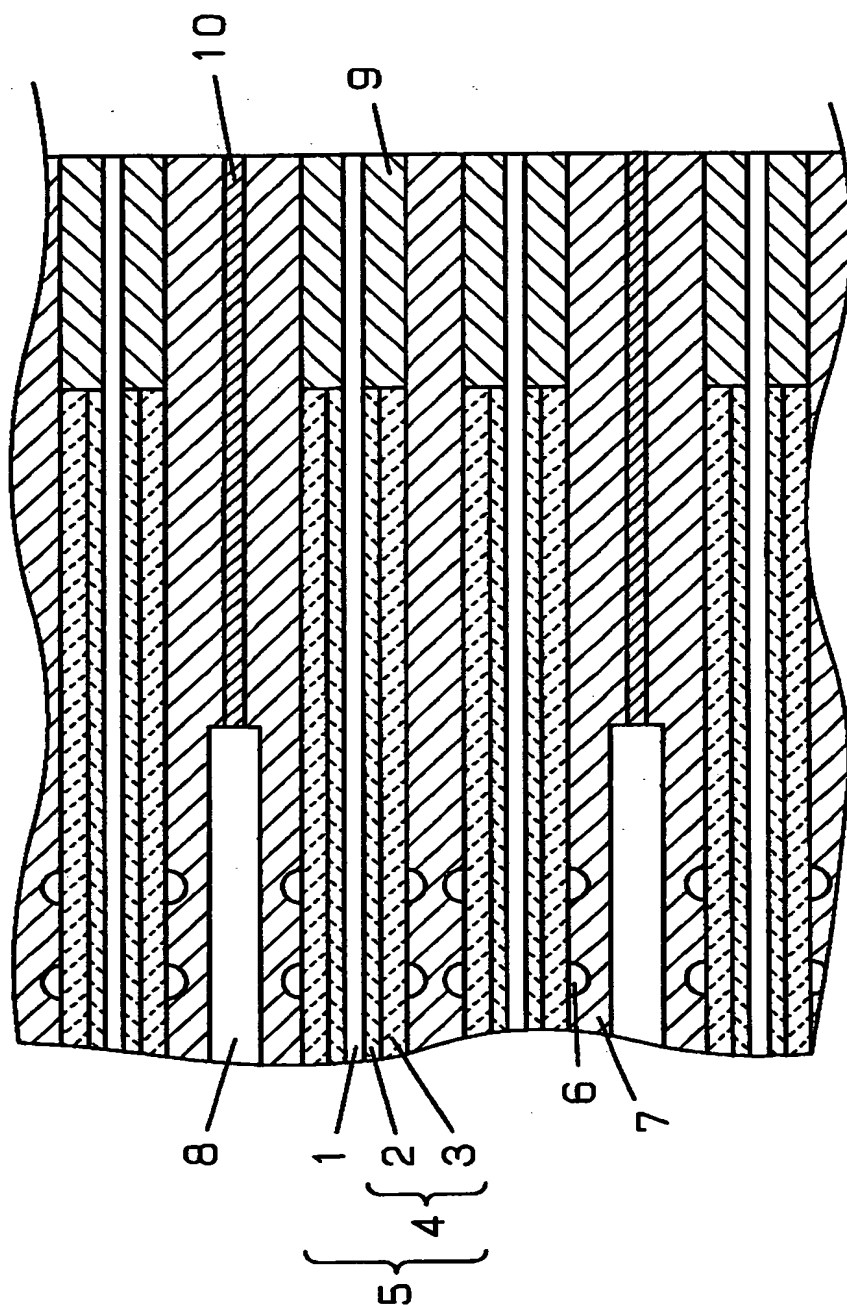
第 3 の実施例の燃料電池の酸素利用率特性を示した図

【符号の説明】

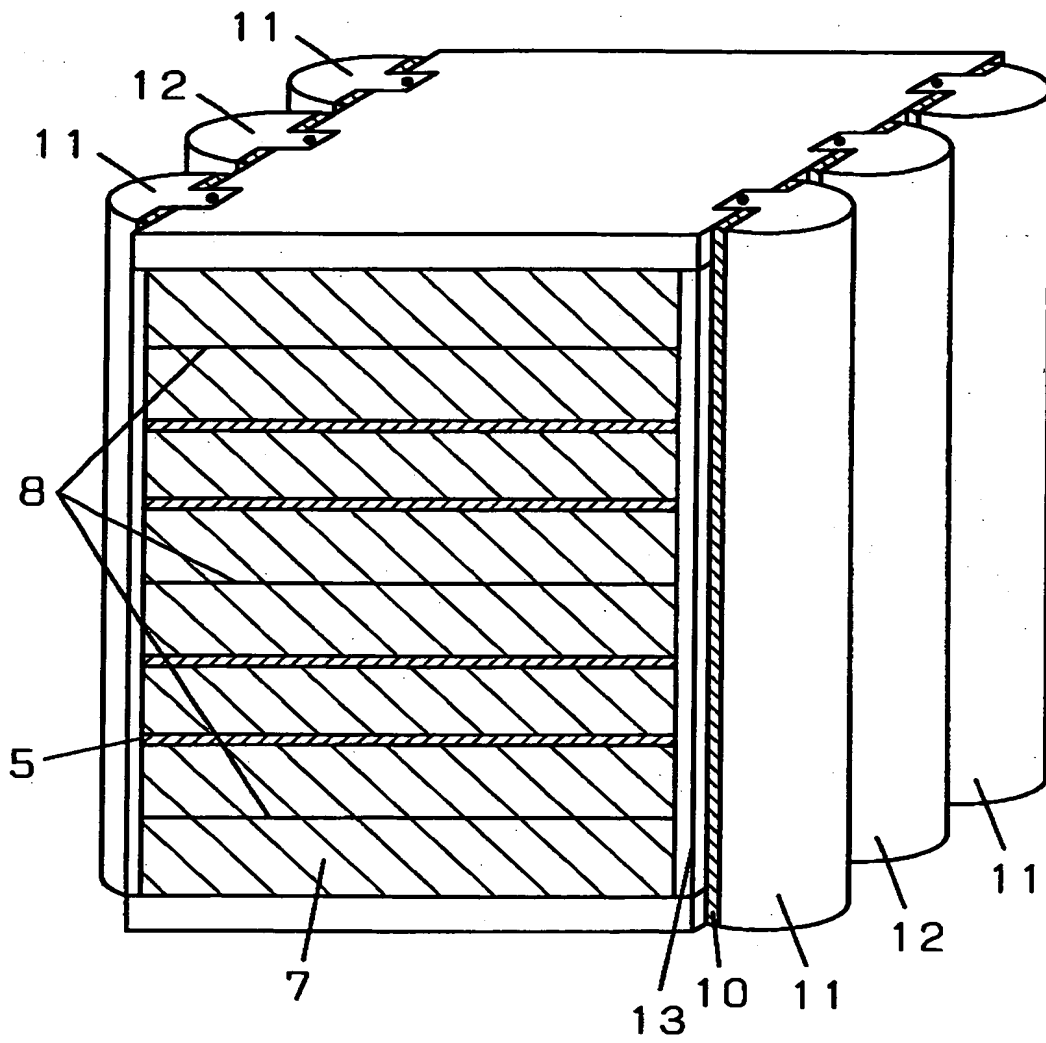
- 1 高分子電解質膜
- 2 触媒反応層
- 3 ガス拡散層
- 3' 気孔率 75% のガス拡散層
- 3'' 気孔率 90% のガス拡散層
- 4 電極
- 5 電極電解質膜接合体 (MEA)
- 6 ガス流路
- 7 導電性セパレータ板
- 8 冷却水路
- 9 ガスケット
- 10 シール剤
- 11 ガスマニホールド
- 12 冷却水マニホールド
- 13 絶縁体

【書類名】 図面

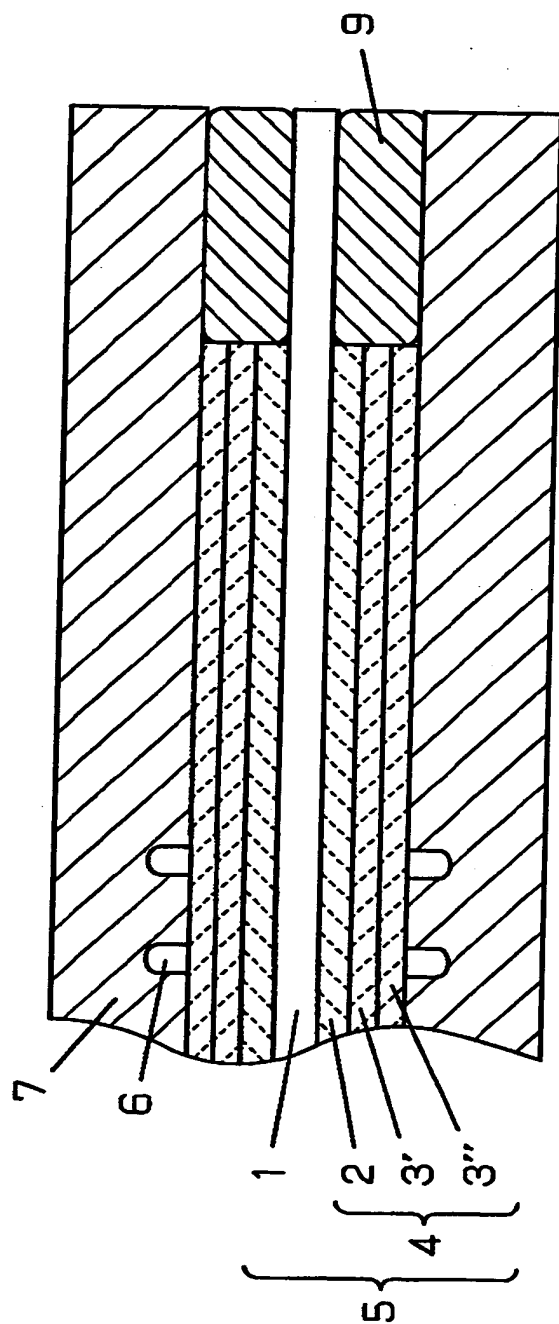
【図 1】



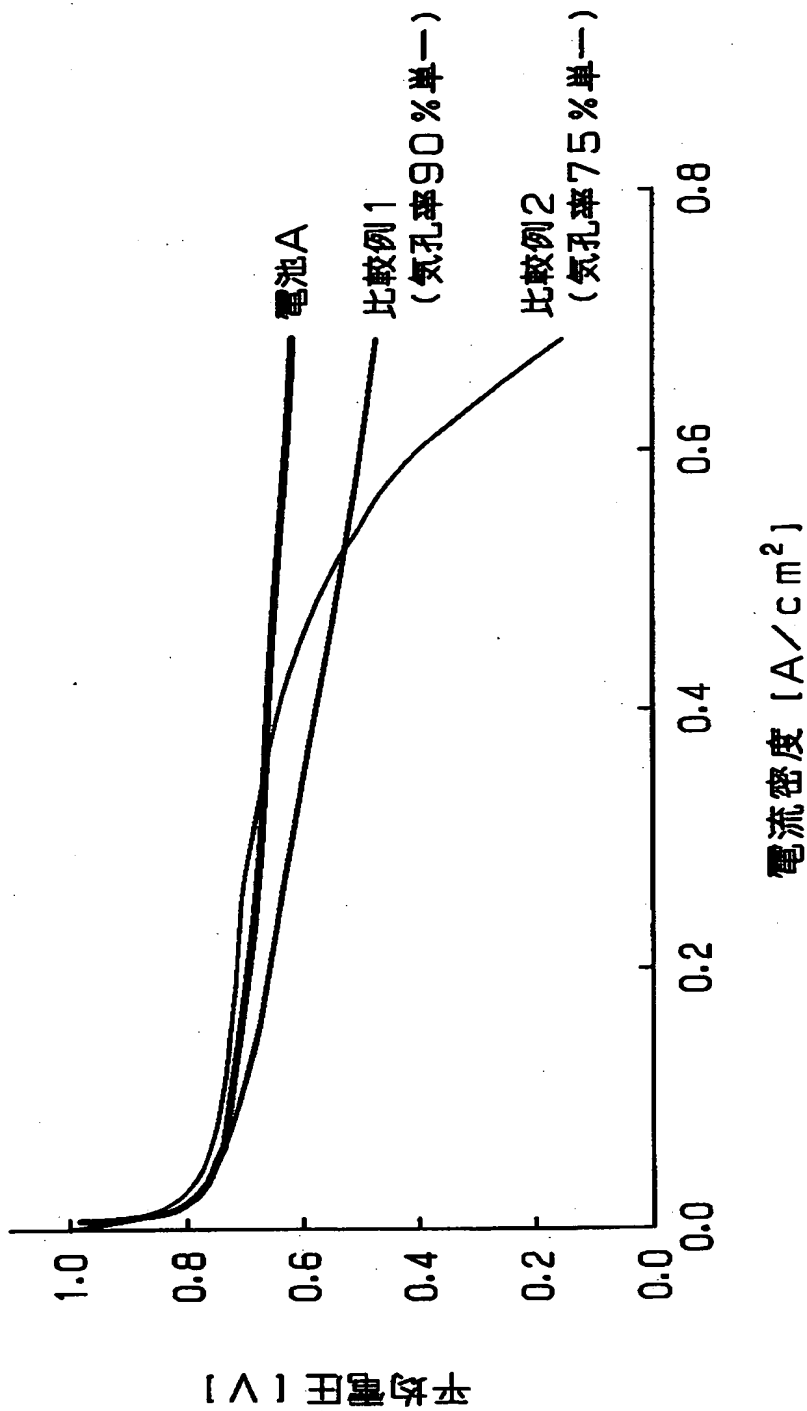
【図2】



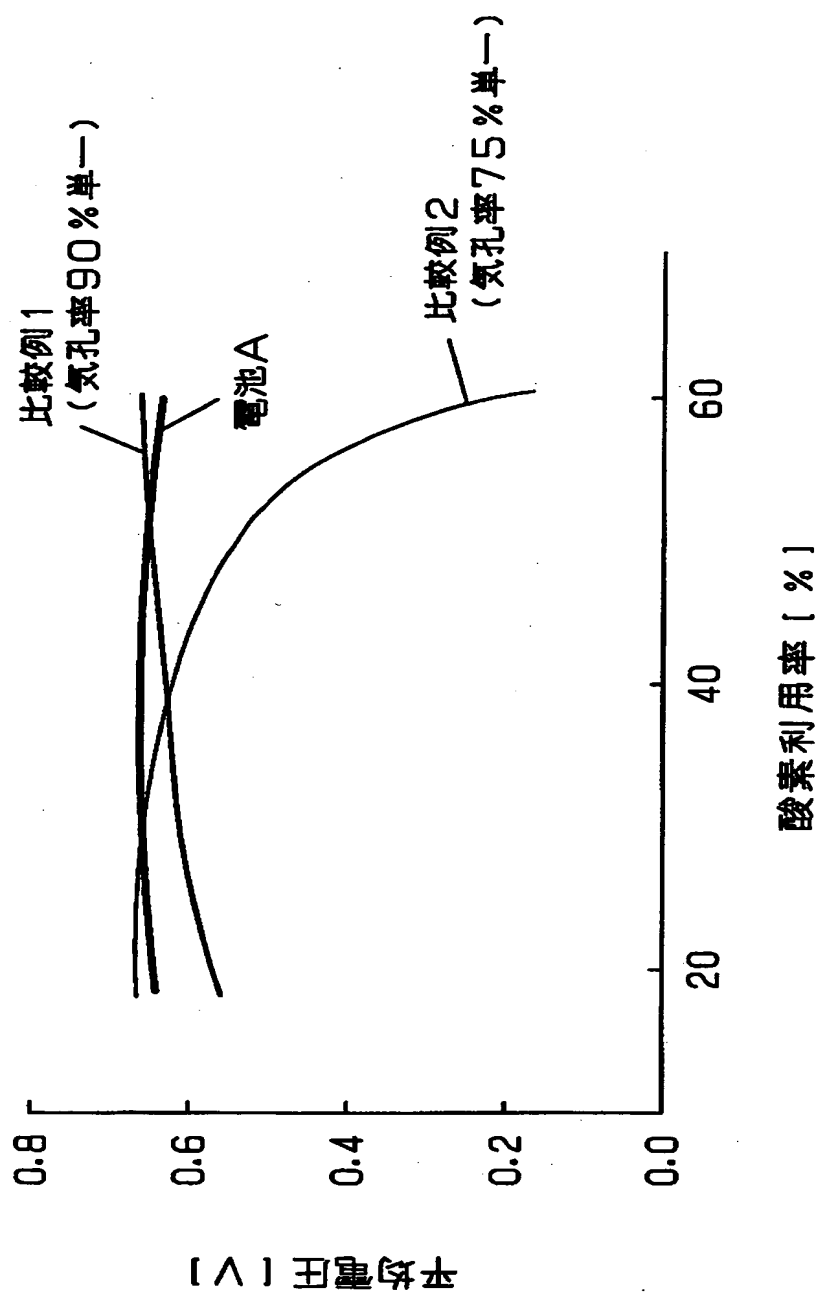
【図 3】



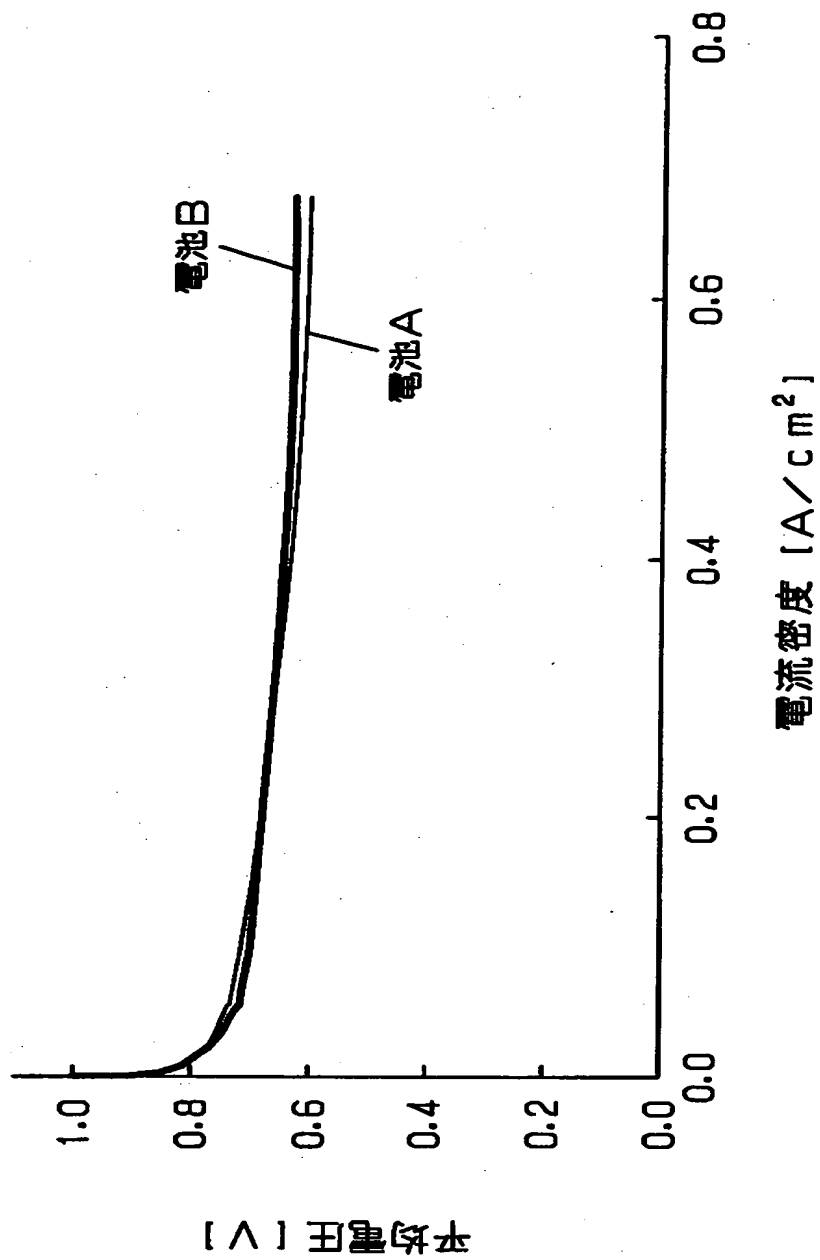
【図 4】



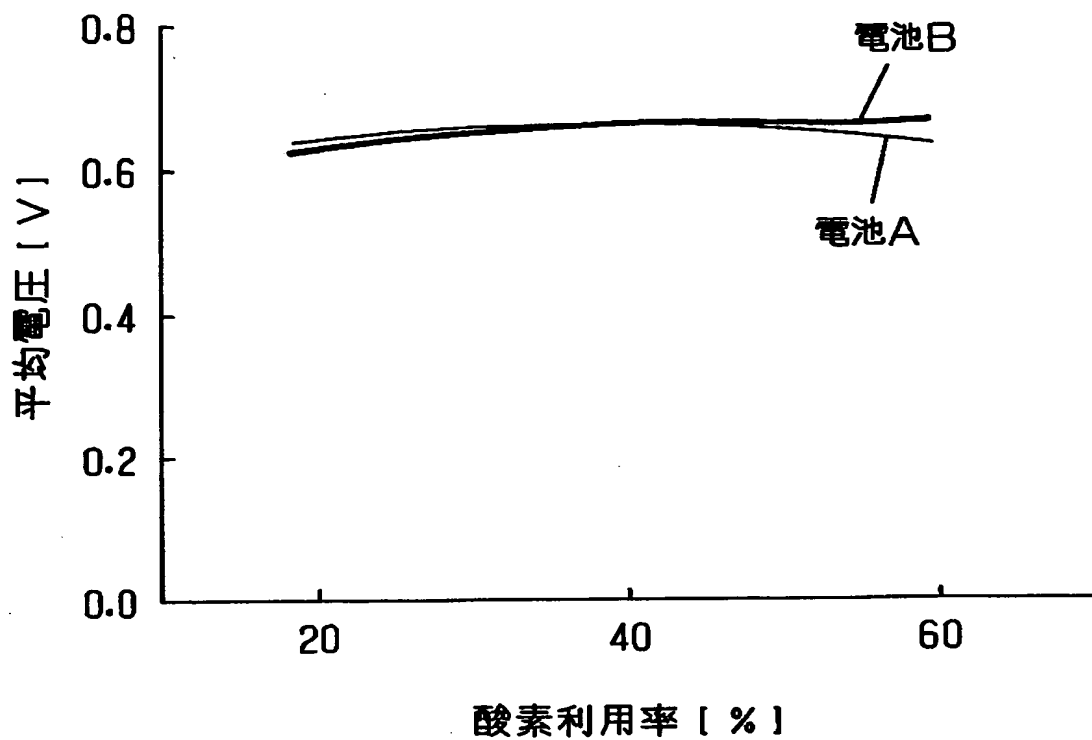
【図5】



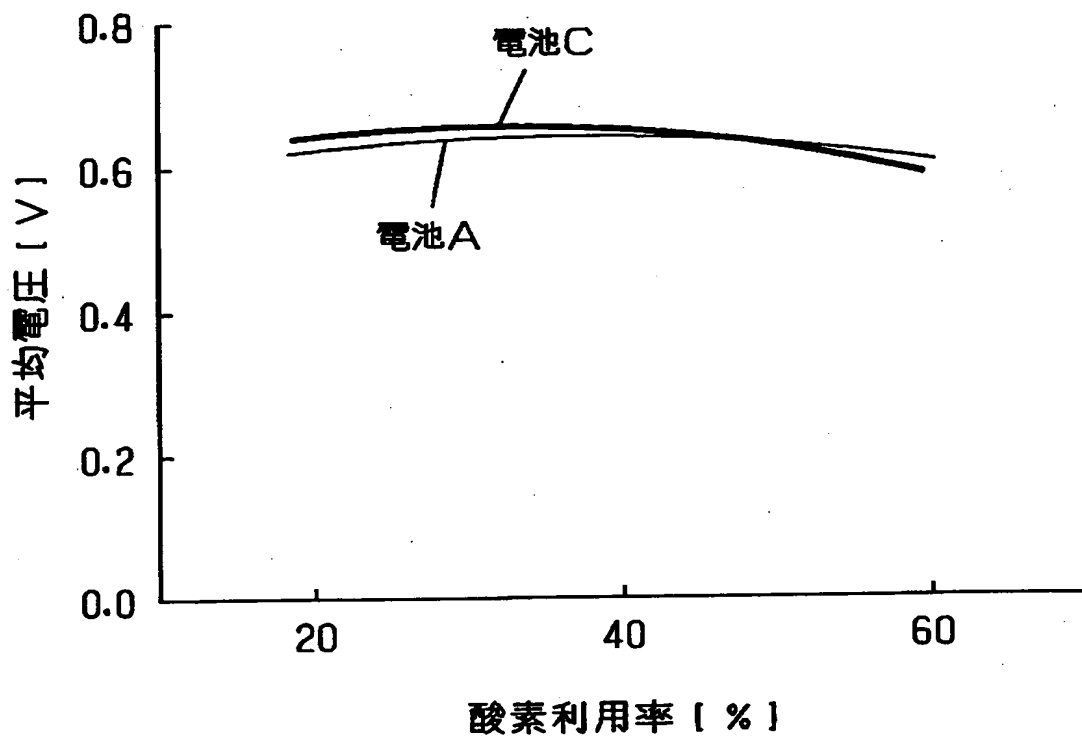
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子電解質型燃料電池は、高分子電解質膜を湿潤状態に保つ必要がある。しかしながら過剰な湿潤状態にすると凝縮水により拡散層の気孔部やセパレータ流路が閉塞され、ガス拡散の阻害により電池性能は極端に劣化するフラッディング状態に陥る。高分子電解質を適当な湿潤状態に保ちつつ、過剰な水分を安全かつ速やかに除去する機能が必要不可欠である。

【解決手段】 気孔率またはガス透過性の異なる 2 種のガス拡散層を気孔率が小さなものを触媒反応層側、気孔率の大きなものをセパレータ側にして重ねて配置することにより、電極内の高分子電解質の保湿、生成水の安全かつ速やかな排出、ガス拡散層の形状の保持のいずれにも優れたガス拡散電極を提供する。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名

松下電器産業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)